



11002 U.S. PTO

10/024113



12/18/01

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 100 62 431.6

**Anmeldetag:** 18. Dezember 2000

**Anmelder/Inhaber:** Continental Teves AG & Co oHG, Frankfurt am Main/DE;  
Sander KG GmbH & Co, Renchen/DE;  
Bodycote Wärmebehandlung GmbH, Ebersbach/DE.

**Bezeichnung:** Hydraulischer Kolben sowie Verfahren zu seiner Oberflächenbehandlung

**IPC:** F 15 B, C 23 C, B 60 T

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 6. Juli 2001  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
im Auftrag

Stech

Continental Teves AG & Co. oHG  
Sander KG GmbH & Co  
Bodycote Wärmebehandlung GmbH

P 9982 DE  
GP-PR  
18. Dezember 2000

U. Zeibig  
M. Wagner  
J. Elwart  
A. Birkenbach  
R. Weiler

### **Hydraulischer Kolben sowie Verfahren zu seiner Oberflächen- behandlung**

Die Erfindung betrifft einen hydraulischen Kolben sowie ein Verfahren zu seiner Oberflächenbehandlung, um an der Kolbenoberfläche gewünschte Eigenschaften hinsichtlich Verschleißfestigkeit sowie Korrosionsbeständigkeit einzustellen.

Beispielsweise aus dem Bereich der Kraftfahrzeugbremsen sind hydraulische Kolben zur Verwendung innerhalb hydraulischer Bremsanlagen bekannt, die eine besonders gestaltete Oberfläche aufweisen, um die Anforderungen vor allem hinsichtlich Verschleißfestigkeit sowie Korrosionsbeständigkeit zu erfüllen. Zur Gewährleistung dieser Anforderungen sind heute übliche hydraulische Bremskolben zum Einsatz innerhalb von Reibungsbremsen häufig an ihrer Oberfläche verchromt. Dabei wird die Gefahr der Ablösung der Chrombeschichtung ebenso wie deren mangelnde Umweltverträglichkeit als Nachteil empfunden. Auch für andere Beschichtungsmaterialien besteht das Problem der unzureichenden Haftung am eigentlichen Kolbenwerkstoff, so daß leicht eine Beschädigung der Kolbenoberfläche auftreten kann. Zudem führt eine aufgebrachte Beschichtung zu einer unerwünschten Veränderungen der Außenabmessungen des Kolbens.

In der DE 31 14 124 A1 wird darüber hinaus ein Kolben aus Aluminium sowie Silizium für Verbrennungsmotoren beschrieben, der mit einem hartoxidierten Boden versehen ist. Durch die Verwendung kostenintensiver Materialien ist auch die

- 2 -

Oberflächenbehandlung des Bodens aufwendig, was den fertigen Kolben relativ teuer macht. Zudem ist es als nachteilig anzusehen, daß der Kolben nur in Teilbereichen eine verbesserte Oberflächengüte aufweist. Für eine Verwendung als hydraulischer Kolben ist somit die Korrosionsbeständigkeit nicht sichergestellt.

Ausgehend davon besteht die Aufgabe der Erfindung darin, einen hydraulischen Kolben sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung anzugeben, wobei der Kolben ohne bzw. eine geringfügige Maßänderung eine beständige Oberfläche hoher Verschleißfestigkeit sowie guter Korrosionsbeständigkeit aufweisen soll.

Gelöst wird diese Aufgabe durch einen hydraulischen Kolben nach den Merkmalen des Patentanspruchs 1. Danach ist der hydraulische Kolben, insbesondere Bremskolben für eine Kraftfahrzeugbremse, mit einer thermochemisch behandelten Oberfläche versehen, die aus mehreren übereinanderliegenden Schichten gebildet wird. Unmittelbar an der Kolbenoberfläche ist eine durchgehende Oxidschicht ausgebildet, die eine Dicke von mindestens  $1\mu\text{m}$  aufweist. Bei einem Kolben aus Eisenwerkstoff ist diese Schicht aus Eisenoxid aufgebaut und gewährleistet die Korrosionsbeständigkeit des Kolbens. Dazu ist es wichtig, daß die Oxidschicht möglichst die gesamte Oberfläche des Kolbens bedeckt und keine Unterbrechungen aufweist. Unter der Oxidschicht ist eine vornehmlich aus Nitriden bestehende Verbindungsschicht angeordnet, die eine sehr hohe Härte aufweist und dadurch die gewünschte Verschleißfestigkeit an der Kolbenoberfläche erzeugt. Dabei bilden sich die Nitride durch ein thermochemisches Verfahren

zur Oberflächenbehandlung, bei dem Stickstoff in die Kolbenoberfläche diffundiert. Durch die thermochemische Behandlung bildet sich unter der Verbindungsschicht eine Diffusionsschicht geringerer Härte, die Stickstoff in gelöster Form bzw. ausgeschiedene Nitride aufweist. Die Diffusionsschicht dient dabei der Erhöhung der Dauerfestigkeit des Kolbens und hat vorzugsweise eine Dicke von einigen Zehntel Millimeter. Die Verbindungsschicht sollte eine Mindestdicke von  $8\mu\text{m}$  aufweisen, um die gewünschte Oberflächengüte zu erzielen. In der Praxis hat sich eine Dicke der Verbindungsschicht von etwa  $12\mu\text{m}$  als günstig erwiesen. Von der Kolbenoberfläche gesehen unterhalb der Diffusionsschicht liegt das ursprüngliche Kolbenmaterial vor, z. B. ein Eisenwerkstoff, Stahl etc.. Analog zur Ausführung aus einem Eisenwerkstoff kann der Kolben selbstverständlich auch aus einem anderen insbesondere metallischen Material bestehen.

Eine besonders gleichmäßige sowie glatte Kolbenoberfläche wird dadurch erreicht, daß die Verbindungsschicht vor der Oxidation Kapillaren bzw. röhrenartige Vertiefungen aufweist, die während der Oxidation durch Ausbildung der Oxidschicht an der Kolbenoberfläche jeweils verschlossen werden. Durch die Kapillaren bzw. Vertiefungen wird grundsätzlich eine Vielzahl von Oxidkeimen geschaffen, was die Entstehung einer homogenen Oxidschicht verstärkt und damit der Korrosionsschutz verbessert. Gleichzeitig werden die einzelnen Kapillaren bzw. Vertiefungen bei der Oxidation von der Oxidschicht ausgefüllt und somit an der Kolbenoberfläche durch Oxidpartikel bzw. Bestandteile der Oxidschicht verschlossen, so daß sich eine glatte Oberfläche ergibt.

Als vorteilhaftes Herstellverfahren zur Oberflächenbehandlung eines genannten hydraulischen Kolbens wird eine mehrstufiges Verfahren vorgeschlagen, daß für den Kolben ein Nitrokarburieren mit nachgeschalteter Oxidation sowie eine sich anschließende mechanische Bearbeitung der oxidierten Oberfläche vorsieht. Das Nitrokarburieren in der Gasphase, d. h. in einem gasförmigen Umgebungsmedium, dient der Diffusion von Stickstoff und Kohlenstoff C in das Kolbenmaterial, um die gewünschte Oberflächenbeschaffenheit vor allem hinsichtlich Verschleißfestigkeit sowie Korrosionsbeständigkeit einzustellen. Dabei werden die Außenabmessungen des Kolbens durch die thermochemische Behandlung weitestgehend nicht bzw. nur sehr geringfügig beeinflusst. Beim Nitrokarburieren durchläuft der Kolben einen thermischen Zyklus mit einer Aufheiz-, einer Halte- und einer Abkühlphase. Dieser thermischer Zyklus wird unter Verwendung eines Stickstoff abgebenden Gasmediums, vorzugsweise Ammoniak  $\text{NH}_3$ , sowie eines Kohlenstoff C abgebenden Gasmediums, insbesondere Kohlendioxid  $\text{CO}_2$ , Endogas, Exogas, Methanol etc., durchlaufen. Weiterhin können dem gasförmigen Umgebungsmedium auch Additive wie beispielsweise Stickstoff  $\text{N}_2$  oder Wasserstoff  $\text{H}_2$  beigemischt werden, um die thermochemische Reaktion an der Kolbenoberfläche zu verstärken.

Zur weiteren Verbesserung der thermochemischen Oberflächenbehandlung erfolgt das Nitrokarburieren des hydraulischen Kolbens in mehreren Stufen mit einer ersten Stufe, bei der der Kolben einem ersten gasförmigen Medium umfassend Ammoniak  $\text{NH}_3$ , Kohlendioxid  $\text{CO}_2$  und Stickstoff ausgesetzt ist und einer zweiten Nitrokarburierstufe, bei der der Kolben einem zweiten gasförmigen Mediums umfassend Ammoniak  $\text{NH}_3$  und Koh-

lendioxid  $\text{CO}_2$  ausgesetzt ist. Ziel des Nitrokarburierens ist es, durch Diffusion von Stickstoff und Kohlenstoff C die Kolbenoberfläche hinsichtlich Verschleiß und Dauerfestigkeit positiv zu beeinflussen. Dazu wird an der Kolbenoberfläche allseitig eine Nitrokarburierschicht erzeugt, die aus einer Verbindungsschicht an der Oberfläche und einer darunterliegenden Diffusionsschicht besteht. Dabei besitzen Verbindungs- und Diffusionsschicht die bereits oben genannten Eigenschaften. Die Mindestdicke der Verbindungsschicht von  $8\mu\text{m}$  wird durch definierte Haltezeiten auf der Prozesstemperaturstufen eingestellt. Es ist weiterhin sinnvoll die Prozessparameter des Nitrokarburierens wie z. B. Temperaturverlauf, Gasdurchfluß und Gasvolumen durch Mikroprozessoren zu steuern.

Eine Verbesserung im Verfahrensergebnis läßt sich dadurch erreichen, daß die Temperatur während des mehrstufigen Nitrokarburierprozesses auf maximal  $530^\circ\text{C}$  begrenzt wird. Dadurch läßt sich eine Maßänderung des Kolbens durch Verzug infolge von starker Wärmebeanspruchung verhindern. Außerdem wird der bei hohen Wärmebehandlungstemperaturen auftretende große Verlust an Kaltverfestigung im Kolben reduziert. Bei geringeren Prozesstemperaturen kann somit die Festigkeit des Kolbens insgesamt gesteigert werden.

Gemäß einer Weiterentwicklung des Verfahrens zur Oberflächenbehandlung wird für den Kolben vor der Nachoxidation ein von Ammoniak  $\text{NH}_3$  befreites Umgebungsmedium eingestellt, um die Ergebnisse während der Oxidation zu verbessern. Dabei ist es erforderlich vor der Nachoxidation eine möglichst große Kolbenoberfläche auszubilden, um viele Oxidkeime be-

reitzustellen. Dies geschieht beispielsweise durch Einstellung einer bestimmten Kolbentemperatur bzw. einer Steuerung der Abkühlgeschwindigkeit oder der Gaszusammensetzung nach dem Nitrokarburieren. Ferner kann auch eine Durchführung eines Plasmaschrittes (Sputtern) zwischen dem Nitrokarburieren und der Nachoxidation erfolgen. Diese Maßnahmen ergeben eine vergrößerte Kolbenoberfläche z. B. durch Ausbildung der bereits genannten Kapillaren bzw. sehr kleiner röhrenartiger Vertiefungen. Somit wird die Entstehung der Oxidschicht erleichtert, was letztlich in einer feineren die Struktur der Oxidschicht resultiert und damit eine bessere Korrosionsbeständigkeit sichert. Zur Einstellung eines von Ammoniak  $\text{NH}_3$  befreiten Umgebungsmediums kann der mit den Kolben versehene Chargenraum mit Stickstoff  $\text{N}_2$  bzw. einem anderen inerten Gas gespült werden, bei gleichzeitiger Temperaturabsenkung auf unter  $480^\circ\text{C}$ . Alternativ dazu bietet sich eine Evakuierung des Chargenraumes mit anschließender Flutung mit Stickstoff  $\text{N}_2$  an.

Die eigentliche Oxidation erfolgt in einem Sauerstoff abgebenden Medium, vorzugsweise Luft oder Wasserdampf. Durch geeignete Steuerung der Oxidationszeit kann die gewünschte Dicke der Oxidschicht von mindestens  $1\mu\text{m}$  eingestellt werden. Als in der Praxis günstig hat sich eine Oxidationsschichtdicke von etwa  $2\mu\text{m}$  erwiesen.

Zur weiteren Verbesserung des Korrosionsschutzes sowie der Oberflächenbeschaffenheit ist es sinnvoll, die Kolbenoberfläche nach der Oxidation einer mechanischen Bearbeitung zu unterziehen. Durch diese Maßnahme werden in der Oxidschicht vorhandene Unebenheiten geglättet. Dies ergibt eine gleich-

mäßig glatte Kolbenoberfläche, die insbesondere einen geringen Reibungswiderstand aufweist. Die mechanische Bearbeitung der Oxidschicht kann insbesondere mittels eines Poliervorgangs erzielt werden. Hierbei bieten sich als Bearbeitungsverfahren z. B. Bürsten, Finishen, Pastenpolieren oder Läppen an. Eine Bürstbearbeitung ist besonders vorteilhaft, da insgesamt nur ein geringer Materialabtrag an der Oxidschicht erfolgt, so daß nach der Bearbeitung eine durchgehende Oxidschicht ohne Unterbrechung mit einer Mindestdicke von  $1\mu\text{m}$  verbleibt.

Grundsätzlich ist das beschriebene Verfahren zur Oberflächenbehandlung nicht nur auf Bremskolben sondern auch auf jeden anderen hydraulischen Kolben anzuwenden, z. B. Bremsbetätigungszyylinderkolben.



### Patentansprüche

1. Hydraulischer Kolben, insbesondere Bremskolben für eine Kraftfahrzeugbremse, mit einer thermochemisch behandelten Oberfläche, **gekennzeichnet** durch mehrere übereinanderliegende Schichten an der Kolbenoberfläche mit:
  - einer unmittelbar an der Kolbenoberfläche angeordneten Oxidschicht, die eine Dicke von mindestens  $1\mu\text{m}$  aufweist,
  - einer unter der Oxidschicht angeordneten Verbindungsschicht, die vornehmlich aus Nitriden besteht,
  - einer unter der Verbindungsschicht angeordneten Diffusionsschicht, die Stickstoff in gelöster Form bzw. ausgeschiedene Nitride aufweist,wobei die Verbindungsschicht eine Minstdicke von  $8\mu\text{m}$  aufweist.
2. Hydraulischer Kolben nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Verbindungsschicht Kapillaren aufweist, die jeweils durch Anteile der Oxidschicht an der Kolbenoberfläche verschlossen sind.
3. Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines hydraulischen Kolbens, insbesondere Bremskolbens, **gekennzeichnet** durch den folgenden Verfahrensablauf:
  - Nitrokarburieren des Kolbens in einem gasförmigen Medium;
  - Nachoxidation des Kolbens in einem Sauerstoff  $\text{O}_2$  abgebenden Medium;
  - mechanische Bearbeitung der oxidierten Oberfläche zur Einstellung der Oberflächengüte.

4. Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines hydraulischen Kolbens nach Anspruch 3, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Nitrokarburieren des Kolbens in mehreren Stufen erfolgt mit:
  - einer ersten Stufe, bei der der Kolben einem ersten gasförmigen Medium umfassend Ammoniak  $\text{NH}_3$ , Kohlendioxid  $\text{CO}_2$  und Stickstoff ausgesetzt ist,
  - einer zweiten Nitrokarburierstufe, bei der der Kolben einem zweiten gasförmigen Mediums umfassend Ammoniak  $\text{NH}_3$  und Kohlendioxid  $\text{CO}_2$  ausgesetzt ist.
5. Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines hydraulischen Kolbens nach einem der Ansprüche 3-4, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Temperatur während des Nitrokarburierprozesses maximal  $530^\circ\text{C}$  beträgt.
6. Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines hydraulischen Kolbens nach einem der Ansprüche 3-5, dadurch **gekennzeichnet**, daß für den Kolben vor der Nachoxidation ein von Ammoniak  $\text{NH}_3$  befreites Umgebungsmedium eingestellt wird.
7. Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines hydraulischen Kolbens nach einem der Ansprüche 3-6, dadurch **gekennzeichnet**, daß die mechanische Bearbeitung durch einen Polier- oder Bürstvorgang erfolgt.

## **Zusammenfassung**

### **Hydraulischer Kolben sowie Verfahren zu seiner Oberflächenbehandlung**

Die Erfindung betrifft einen hydraulischen Kolben sowie ein Verfahren zu seiner Oberflächenbehandlung, um vor allem die Verschleißfestigkeit sowie Korrosionsbeständigkeit an der Kolbenoberfläche zu verbessern. Als vorteilhaftes Herstellverfahren zur Oberflächenbehandlung eines genannten hydraulischen Kolbens wird ein mehrstufiges Verfahren vorgeschlagen, daß für den Kolben ein Nitrokarburieren mit nachgeschalteter Oxidation sowie eine sich anschließende mechanische Verdichtung der oxidierten Oberfläche vorsieht. Dadurch werden an der Kolbenoberfläche mehrere übereinanderliegende Schichten - Oxidschicht, Verbindungsschicht, Diffusionsschicht - ausgebildet, die die gewünschten Eigenschaften aufweisen.